

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1919-1920.

N° 13

SUR LA DÉCOMPOSITION

DES

IODURES QUATERNAIRES

D'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE

PAR L'EAU BOUILLANTE

THÈSE

Pour l'obtention

du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 19 juillet 1920.

PAR

M. EDGARD DEROUX.

JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
DELEPINE, *Professeur.*
SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1920

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1919-1920.

N° 13

SUR LA DÉCOMPOSITION
DES
IODURES QUATERNAIRES
D'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE
PAR L'EAU BOUILLANTE



THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 19 juillet 1920,

PAR

M. EDGARD DEROUX.

JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
DELEPINE, *Professeur.*
SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1920

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. H. GAUTIER, Directeur, *, $\mathbb{U}$ I.
 BOURQUELOT, Assesseur, *, $\mathbb{U}$ I.
 G. DURSANT, Secrétaire, $\mathbb{U}$ I.

PROFESSEURS.

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, $\mathbb{U}$ I.	Botanique générale.
VILLIERS, *, $\mathbb{U}$ I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT, Membre de l'Institut, *, $\mathbb{U}$ I.	Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, *, $\mathbb{U}$ I.	Chimie minérale.
RADAIS, *, $\mathbb{U}$ I.	Cryptogamie.
BÉHAL, C. *, $\mathbb{U}$ I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, $\mathbb{U}$ I.	Matière médicale.
COUTIÈRE, *, $\mathbb{U}$ I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut $\mathbb{U}$ I.	Physique.
GRIMBERT, *, $\mathbb{U}$ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, *, $\mathbb{U}$ I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, *, $\mathbb{U}$ I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, $\mathbb{U}$ I.	Toxicologie.

*Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, $\mathbb{U}$ I.*

*Professeur honoraire : M. MOUREU, O. *, $\mathbb{U}$ I.*

CHARGÉS DE COURS.

MM. TASSILLY, *, $\mathbb{U}$ I. Minéralogie.
 MARC HONNORAT, $\mathbb{U}$ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
 GUÉRIN, $\mathbb{U}$ I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. BOUGAULT, $\mathbb{U}$ I.	MM. TASSILLY, *, $\mathbb{U}$ I.	MM. GORIS, *, $\mathbb{U}$ I.
SOMMELET, $\mathbb{U}$ I.	GUÉRIN, $\mathbb{U}$ I.	LAUNOY.
DAMIENS.	LUTZ, $\mathbb{U}$ I.	HÉRISSEY, *, $\mathbb{U}$ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. DEFACQZ, *, $\mathbb{U}$ I.	Chimie générale.
COUSIN, $\mathbb{U}$ I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, $\mathbb{U}$ A.	Micrographie.
LEROUX, $\mathbb{U}$ I.	Physique.
DEVAL, $\mathbb{U}$ I.	Microbiologie.
JAVILLIER, *, $\mathbb{U}$ I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

*Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, *, $\mathbb{U}$ I.*

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, $\mathbb{U}$ I.

A

MONSIEUR A. BÉHAL,

COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

Témoignage de profond respect.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR MARCEL SOMMELET,

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
PHARMACIEN DES HOPITAUX.

Témoignage reconnaissant et affectueux.

THÈSE

SUR LA DÉCOMPOSITION

DES

IODURES QUATERNAIRES

D'HEXAMÉTHYLÈNE TÉTRAMINE

PAR L'EAU BOUILLANTE

INTRODUCTION.

D'après la manière dont elle se comporte vis-à-vis des iodures alcooliques, l'hexaméthylènetétramine doit être considérée comme une base monoacide faible et elle se rapproche par là des monoamines tertiaires; elle se combine, en effet, comme l'a montré Wohl ⁽¹⁾, en solution alcoolique froide, à l'iode de méthyle en donnant un moniodométhylate. La transformation ne va pas plus loin et il ne semble pas possible de fixer sur la base, sans altération de sa molécule, plus d'une molécule d'iode de méthyle ⁽²⁾.

L'iodométhylate $C^6H^{12}N^4, CH^3I$ se rapproche des iodures d'ammoniums quaternaires proprement dits par quelques propriétés physiques telles que sa solubilité dans l'eau et sa faculté d'être reprécipité de ses solutions aqueuses par les carbonates alcalins ou les alcalis libres; mais il s'en éloigne au point de vue

⁽¹⁾ WOHL, *D. Ch. G.*, t. XIX, 1886, p. 1840.

⁽²⁾ TOLLENS, *D. Ch. G.*, t. XVII, 1884, p. 653. — Voir aussi DELÉPINE, *Thèse de Sciences*, Paris, 1898, p. 32.

chimique, à cause de l'instabilité propre au squelette carboné de l'hexaméthylènetétramine. Lorsqu'on soumet, en effet, comme l'a fait Wohl, l'iodométhylate, en solution aqueuse ou alcoolique, à l'action de l'oxyde d'argent qui devrait le transformer en hydrate d'ammonium quaternaire, on obtient bien une liqueur à réaction alcaline, mais l'hydrate d'ammonium formé tout d'abord se détruit ensuite, et l'on voit apparaître comme produits ultimes de sa transformation, la méthylamine et l'hexaméthylènetétramine.

L'hexaméthylènetétramine jouit d'un pouvoir très étendu de combinaison avec les iodures alcooliques ou les dérivés halogénés analogues. Wohl avait lui-même préparé l'iodoéthylate en opérant dans l'alcool. En utilisant l'iodure de méthylène, il avait pu obtenir la combinaison $(C^6H^{12}N^4)^2CH^2I^2$ en choisissant comme solvant le chloroforme auquel on a presque toujours recouru par la suite, lorsqu'il s'est agi de préparer les combinaisons de la série envisagée. Delépine ⁽¹⁾ a préparé de son côté : l'iodoisoamylate, l'iodoallylate et le chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine. Plus tard on a signalé de nombreux produits qui résultaient de la combinaison de l'hexaméthylènetétramine avec le bromure d'éthyle ⁽²⁾, les halogénures de benzyle substitués ⁽³⁾, avec des éthers-oxydes ou des éthers-sels d'alcools halogénés ⁽⁴⁾, des cétones halogénées ⁽⁵⁾, des éthers de l'acide chloracétique ⁽⁶⁾, ou encore des amides halogénacétiques ⁽⁷⁾.

L'hexaméthylènetétramine possède aussi la propriété de donner lieu facilement à la production de combinaisons moléculaires avec

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, p. 36.

⁽²⁾ Voir HÖHNEL, *Arch. d. Pharm.*, t. 237, 1899, p. 692.

⁽³⁾ W.-A. JACOBS et M. HEIDELBERGER, *Journ. of Biol. Chem.*, t. XX, 1915, p. 659.

⁽⁴⁾ LITTERSCHEID et THIMME, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 334, 1904, p. 56.

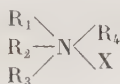
⁽⁵⁾ MANNICH et HAHN, *D. Ch. G.*, t. XLIV, 1911, p. 1542.

⁽⁶⁾ HARTUNG, *Journ. of Ph. Ch.*, 2^e série, t. XLVI, 1892, p. 3. — R. LOCQUIN, *Bull. Soc. Ch.*, 3^e série, t. XXIII, 1900, p. 660. — W.-A. JACOBS et HEIDELBERGER, *Journ. of Biol. Chem.*, t. XXI, 1915, p. 403.

⁽⁷⁾ EINHORN et M. GOETTLER, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 361, 1908, p. 150. — H. BYK, brevet allemand n° 264 263; *Central Blatt*, t. II, 1913, p. 1179. — W.-A. JACOBS et M. HEIDELBERGER, *Journ. of Biol. Chem.*, t. XX, 1915, p. 685; t. XXI, p. 103, 145.

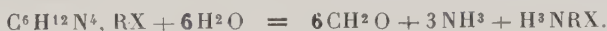
l'iodoforme ⁽¹⁾ et le chloral ⁽²⁾ par exemple; mais ces combinaisons sont peu stables et régénèrent leurs constituants sous l'influence des réactifs. On ne peut donc pas les comparer aux produits de l'union de l'hexaméthylènetétramine aux dérivés halogénés.

Pour aucun de ces derniers produits, en effet, on n'a mentionné que par un traitement convenable, on ait pu en reformer l'hexaméthylènetétramine et le dérivé halogéné générateur. Bien au contraire, un halogénure alcoolique RX étant donné et fournissant avec l'hexaméthylènetétramine la combinaison $C^6H^{12}N^4, RX$, on ne peut rendre compte des transformations connues de cette combinaison qu'en y admettant une liaison intime et directe entre le reste R et l'un des atomes d'azote qui devient pentavalent. La combinaison rentre donc dans la classe des halogénures d'ammoniums quaternaires caractérisés par le schéma



Cette constitution est la seule qui s'accorde avec les faits suivants : formation de méthylamine quand l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine est traité par l'oxyde d'argent ⁽³⁾ ou par l'acide chlorhydrique dilué bouillant ⁽⁴⁾; formation d'amines primaires par hydrolyse de nombreux sels d'ammoniums quaternaires d'hexaméthylènetétramine sous l'influence de l'acide chlorhydrique en présence d'alcool; action des alcalis sur les mêmes sels.

Dans ces diverses transformations, la destruction de la molécule du sel quaternaire s'effectue d'une façon telle que le reste R entraîne avec lui l'atome d'azote qui lui est attaché. L'hydrolyse acide, par exemple, s'effectue comme l'indique l'équation



Cette réaction a été le point de départ d'une méthode fort précieuse de synthèse des amines, indiquée tout d'abord par Delépine

⁽¹⁾ A. EICHENGRUN, brevets allemands n^{os} 87 842 et 89 243.

⁽²⁾ Meister LUCIUS et BRUNING, brevet allemand n^o 87 933.

⁽³⁾ WOHL, *loc. cit.*

⁽⁴⁾ DELÉPINE, *loc. cit.*, p. 39.

et appliquée par la suite de divers côtés, en particulier par Mannich et Hahn ⁽¹⁾.

Quant à l'action exercée par les alcalis sur les sels quaternaires d'hexaméthylènetétramine, son étude, ébauchée par Wohl, a été reprise plus récemment par Hock ⁽²⁾. Cet auteur signale que ces sels sont décomposés par les solutions chaudes des alcalis ou de leurs carbonates avec formation de bases huileuses. Ces bases donneraient des hydrates peu solubles dans l'éther, mais, après avoir été déshydratées par la potasse solide, elles deviendraient solubles dans l'éther et le benzène. Hock considère ces bases comme des dérivés alcoylés $C^5 H^{11} N^4 R$ de la pentaméthylènetétramine. Sous l'influence de la chaleur, elles se décomposeraient en donnant naissance à de l'ammoniaque, à de l'hexaméthylènetétramine et à des trialcoyltriméthylènetriamines :



Sans préjuger en rien de l'hypothèse émise sur la nature réelle du produit intermédiaire, on trouve encore ici, dans l'isolement final d'une trialcoyltriméthylènetriamine, la confirmation du fait que, dans le produit de départ, la liaison $R-N$ existait déjà. Les sels quaternaires d'hexaméthylènetétramine sont donc très sensibles à l'action des réactifs, ils le sont plus que l'hexaméthylènetétramine elle-même dont la stabilité vis-à-vis des alcalis est assez grande. Ils peuvent d'ailleurs être modifiés sous des influences extrêmement faibles.

C'est ainsi que Wohl recommandait de préparer l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine en employant l'alcool absolu et en ne chauffant pas plus de 5 à 10 minutes, un contact trop prolongé à chaud entraînant la transformation du sel cherché en produits incristallisables. Eichengrün ⁽³⁾ a constaté d'autre part que l'iodoéthylate d'hexaméthylènetétramine se modifie sous la même influence.

Ces observations étaient restées isolées lorsque M. Sommelet a été amené à remarquer que le chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine se décompose à l'ébullition de sa solution aqueuse de

⁽¹⁾ MANNICH et HAHN, *loc. cit.*

⁽²⁾ Brevet allemand n° 139 394.

⁽³⁾ Brevet allemand n° 87 812.

façon profonde en donnant naissance à l'aldéhyde benzoïque :



La transformation est rapide et facile à observer, il suffit, pour la réaliser, de dissoudre une petite quantité du sel dans plusieurs fois son poids d'eau, puis de chauffer à l'ébullition; assez rapidement le liquide se trouble, l'odeur de l'aldéhyde benzoïque apparaît et, après un temps très court, l'aldéhyde formée se rassemble en une couche surnageante. Le rendement obtenu atteint de 60 à 70 pour 100 du rendement théorique. Cette propriété appartient aux autres combinaisons de l'hexaméthylènetétramine avec les dérivés halogénés à fonction simple de la série du chlorure de benzyle.

Sur le conseil de mon maître M. Sommelet, je me suis proposé d'étudier la manière d'être, vis-à-vis de l'eau bouillante, des sels quaternaires de l'hexaméthylènetétramine formés au moyen de dérivés halogénés différents des chlorures de benzyle. Je me suis adressé aux combinaisons quaternaires dérivées d'un certain nombre d'iodures alcooliques à faible poids moléculaire appartenant à la série grasse (iodures de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle, de *n*-butyle, de *n*-amyle, d'isoamyle, d'isohexyle) et de deux iodures de la série grasse aromatique (iodures de phénoéthyle et de phénopropyle). Dans presque tous les cas examinés, il y a eu production de l'aldéhyde correspondant au reste alcoylé engagé en combinaison.

Avant de commencer l'exposé des résultats obtenus, je me permets d'adresser : à M. le professeur Béhal, l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissants pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de cette Thèse, et à M. le professeur Delépine, tous mes remerciements pour avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Quant à M. le professeur agrégé Sommelet, je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir indiqué l'idée de ce sujet et pour les conseils qu'il m'a donnés, au cours de ce travail fait à son laboratoire, si cordialement ouvert à celui qui ose se compter parmi ses jeunes amis.

Je remercie également mon affectionné Père, mon premier

initiateur en pharmacie, qui m'a laissé le temps de remplir cette tâche, et mon frère Joseph, auquel je dois mes heureuses relations avec mon maître M. Sommelet qui fut tout d'abord le sien à l'hôpital Bichat.

L'ensemble d'expériences et de résultats qui constituent ce travail sera exposé dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — Préparation des iodures quaternaires d'hexaméthylènetétramine.

Chapitre II. — Décomposition par l'eau des iodures quaternaires d'hexaméthylènetétramine.

Chapitre III. — Considérations théoriques sur le mécanisme de la transformation des sels $C^6 H^{12} N^4$, $ICH^2 R$ en aldéhydes $R.CHO$.

Conclusions.

CHAPITRE I^{er}.

Préparation des iodures quaternaires de l'hexaméthylènetétramine.

La méthode qui a été suivie pour la préparation des iodures quaternaires d'hexaméthylènetétramine est celle qui a été indiquée par Delépine ⁽¹⁾ et qui consiste à mettre en contact les deux réagissants en milieu chloroformique. Bien que la combinaison se fasse molécule à molécule, il est bon d'employer l'iodure alcoolique en excès par rapport à la base; cet excès, d'importance variable suivant les cas, assure une transformation plus rapide et plus complète. Il est d'autre part avantageux pour obtenir des produits plus purs de faire intervenir une quantité de chloroforme suffisante pour qu'à la température d'ébullition de celui-ci, il y ait dissolution complète de l'hexaméthylènetétramine mise en œuvre; le sel quaternaire, peu soluble dans le chloroforme, a ainsi moins de chances d'entraîner une partie de la base restée libre à la fin de la réaction. La proportion de chloroforme utilisée par nous a été,

(1) *Thèse de sciences*, p. 36, Paris, 1898.

en général, de 10 parties pour 1 partie d'hexaméthylènetétramine.

Parmi les sels quaternaires dont nous avons eu besoin : l'iodométhylate, l'iodoéthylate, l'iodoisoamylate d'hexaméthylènetétramine avaient déjà été préparés; nous avons mis en réaction les iodures de *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle, isohexyle (iodo-1-méthyl-4-pentane), *n*-octyle, *n*-nonyle, phénoéthyle (1) et phénopropyle.

En partant de ces différentes matières premières, les rendements obtenus en iodoalcoylates sont avantageux, sauf pour les iodures d'octyle et de nonyle; les produits obtenus sont généralement purs.

En ce qui concerne les composés résultant des iodures d'octyle et de nonyle, ils ne possèdent pas nettement les caractères de combinaisons définies, et si les sels recherchés s'y trouvent contenus, les teneurs en iode constatées à l'analyse indiquent la présence de composés étrangers résultant vraisemblablement de leur altération.

Les iodoalcoylates d'hexaméthylènetétramine sont solubles dans l'eau, la solubilité, à froid, diminuant à mesure que le poids moléculaire s'élève. Les premiers termes sont relativement solubles dans l'alcool froid et beaucoup plus dans l'alcool chaud, ce qui permet de recourir à ce dissolvant pour la purification de certains d'entre eux, laquelle ne va pas toujours sans entraîner une décomposition partielle du corps que l'on cherche à purifier.

La caractérisation de ces sels peut être faite en déterminant leur point de fusion au bloc de Maquenne; ce point de fusion est toujours assez élevé et correspond souvent à une décomposition plutôt qu'à une fusion véritable; cependant sa fixité est suffisante pour en faire un point de repère précieux.

Les iodoalcoylates d'hexaméthylènetétramine mis en solution dans l'eau se comportent vis-à-vis du nitrate d'argent comme un sel halogéné quelconque d'ammonium; on peut, par suite, y doser l'iode par une méthode volumétrique, et la méthode de Charpentier est applicable dans tous les cas.

Iodométhylate. — En faisant réagir à chaud pendant 3 heures, $1^{\text{mol}},5$ d'iodure de méthyle sur 1^{mol} d'hexaméthylènetétramine, on obtient 96 pour 100 du rendement théorique; si la réaction est.

(1) Voir Jacobs et Heidellinger (*Journ. of Biol. Chem.*, t. XXI, 1915, p. 465)

faite à froid, on obtient, après 6 jours de contact, un rendement égal au rendement théorique.

Le sel ainsi obtenu [il fond d'après Wohl (1) à 190° en se décomposant] fond instantanément à 241°-242° au bloc de Maquenne.

1 pour 100.

0^g, 4218 de substance exigent 15^{cm³}, 05 de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit. 45, 29

Calculé pour C⁶H¹²N³, CH³I..... 45, 03

Ce sel est donc déjà très pur, on peut le purifier par cristallisation dans l'alcool fort où il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid; après purification, il présente encore le point de fusion instantané de 240°-241° et donne de bons résultats à l'analyse. Cependant, ce mode de purification entraîne une altération partielle du produit, attestée par l'odeur d'aldéhyde formique que présente sa solution chaude dans l'alcool.

Iodoéthylate. — Il a été préparé à froid, comme l'iodométhylate; le rendement est de 83 pour 100 du rendement théorique.

Iodo-n-propylate. — En faisant réagir 1^{mol}, 25 d'iodeure de n-propyle sur 1^{mol} d'hexaméthylènetétramine dissoute dans 10 fois son poids de chloroforme, d'abord à chaud pendant 2 heures, puis à la température ordinaire pendant quelques jours, on obtient l'iodo-n-propylate avec un rendement de 95 pour 100 du rendement théorique. En opérant à chaud et recueillant les dépôts formés après 2 heures, puis après 10 heures de chauffe, on obtient un rendement de 88 pour 100.

Ce sel forme des cristaux très solubles dans l'eau, fondant instantanément à 209°-210°. L'analyse a donné les résultats suivants :

1 pour 100.

1° 0^g, 7753 de substance exigent 24^{cm³}, 75 de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit... 40, 53

2° 0^g, 7603 » 24^{cm³}, 50 » ... 40, 91

Calculé pour C⁶H¹²N³, C³H⁷I..... 40, 96

Iodo-n-butylate. — On chauffe à reflux pendant 12 heures,

(1) A. WOHL, *D. Ch. G.*, t. XIX, 1886, p. 1840.

1^{mol},1 d'iodure de *n*-butyle avec 1^{mol} d'hexaméthylènetétramine en solution dans 10 fois son poids de chloroforme, puis on laisse reposer 24 heures. On obtient 90 pour 100 du rendement théorique.

Le sel obtenu forme de fines aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, fondant instantanément à 198° à l'état brut. On peut le faire recristalliser dans l'alcool à 95° bouillant, mais avec une altération partielle que dénote l'apparition de l'odeur du butanal au cours de la dissolution et l'abaissement à 196° du point de fusion du produit recristallisé.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	I pour 100.
0 ^g ,8142 de substance donnent 0 ^g ,5880 de AgI, soit.....	39,03
Calculé pour C ⁵ H ¹² N ⁴ , C ³ H ⁹ I.....	39,19

Iodo-n-amylate. — L'iodure de *n*-amyle employé résultait de l'action de l'acide iodhydrique sur l'oxyde de méthyle et de *n*-amyle C⁵H¹¹.O.CH³, qu'on obtenait lui-même en faisant réagir l'oxyde de méthyle monochloré CH³.O.CH²Cl sur le dérivé magnésien de l'iodure de *n*-butyle.

Pour effectuer cette seconde opération, on fait tomber 1^{mol} d'éther méthylique monochloré, dans la solution éthérée, refroidie par la glace, de 1^{mol},1 de *n*.C⁴H⁹MgI. Après traitement convenable, on isole l'éther-oxyde *n*.C⁴H⁹—CH².O.CH³ bouillant à 100°-102° avec un rendement de 53 pour 100 du rendement théorique.

Pour transformer cet éther-oxyde en iodure de *n*-amyle, on le sature à plusieurs reprises d'acide iodhydrique gazeux, puis on chauffe finalement à une température pas trop élevée sur le bain-marie. On isole, après lavages à l'eau et à l'acide chlorhydrique concentré, à côté d'une petite quantité d'iodure de méthyle, l'iodure de *n*-amyle, distillant à 154°-156°, avec un rendement de 79 pour 100 du rendement théorique.

On a obtenu l'iodo-*n*-amylate d'hexaméthylènetétramine en faisant réagir cet iodure de *n*-amyle ($\frac{8}{7}$ de molécule) sur 1^{mol} d'hexaméthylènetétramine en solution dans 10 fois son poids de chloroforme.

Les dépôts solides qu'on obtient après 10 heures, puis après 18 heures de chauffe représentent 87 pour 100 du rendement théorique. Le produit brut obtenu forme des cristaux brillants très nets,

moins solubles dans l'eau que les précédents; il fond instantanément à 185°-186°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I pour 100.
1° 0 ^g . 3,305 de substance exigent 10 ^{cm³} , 34 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit ..	37,45
2° 0 ^g . 7,558 » 23 ^{cm³} , 35 » ..	37,55
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ³ , C ³ H ¹¹ I	37,57

Iodoisoamylate — L'iodure d'isoamyle utilisé a été préparé en faisant réagir l'iode et le phosphore sur l'alcool amylique de fermentation. On place dans un ballon : 220^g d'alcool amylique (Éb. 127°₅-128°₅), soit 2^{mol},5 et 31^g (1^{at}) de phosphore rouge. On ajoute par larges portions, dans l'intervalle de 2 heures, 254^g (2^{at}) d'iode grossièrement pulvérisé; on agite avec soin pour empêcher tout échauffement local après chaque addition et on laisse le tout en contact pendant 48 heures à la température du laboratoire; on chauffe ensuite au bain-marie bouillant à reflux pendant 10 heures, après quoi on entraîne l'iodure formé à la vapeur d'eau. On recueille par décantation la couche huileuse distillée; celle-ci contient de l'alcool amylique dont on la débarrasse par trois lavages successifs utilisant chacun 100^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré; au dernier lavage la couche huileuse ne diminue plus de volume. On lave à l'eau alcaline, puis on sèche sur le chlorure de calcium l'iodure d'isoamyle ainsi purifié. On le rectifie ensuite en recueillant ce qui passe entre 144°₅-145°₅. Les rendements ont été, dans deux opérations successives, de 71 et de 75 pour 100 du rendement théorique.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'iodure d'amyle brut contient une huile lourde indistillable, vraisemblablement formée de phosphate d'amyle.

L'iodoisoamylate a été préparé par M. Delépine ⁽¹⁾ qui indique le point de fusion voisin de 156°. Le produit qu'il obtenait était légèrement impur comme l'indiquent les résultats des analyses faites par ce savant, qui avait trouvé N pour 100, 15,90 et I pour 100, 36,95, quand la théorie demande N pour 100, 16,56 et I pour 100, 37,86. Nous avons constaté, nous-même, que ce sel se forme

(1) M. DELÉPINE, *loc. cit.*, p. 36.

plus lentement que le sel dérivé de l'iodure d'amyle normal, avec un rendement plus faible et dans un état de pureté moins bon.

Voici le détail de l'opération : on chauffe pendant 7 heures $1^{\text{mol}},25$ d'iodure d'isoamyle avec 1^{mol} d'hexaméthylènetétramine en solution dans 10 fois son poids de chloroforme. On recueille un dépôt représentant environ 40 pour 100 du rendement théorique en iodoisoamylate pur, fondant instantanément à $192^{\circ}\text{-}193^{\circ}$ et dont $0^{\text{g}},8585$ exigent $25^{\text{cm}^3},5$ de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit 1 pour 100, 37,72; calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$: 1 pour 100, 37,57.

Le filtrat chloroformique séparé de ce dépôt est remis à bouillir pendant 7 heures et fournit un nouveau dépôt représentant 19 pour 100 du rendement théorique, mais le produit est moins pur que le précédent : $0^{\text{g}},8780$ de substance, en effet, exigent 27^{cm^3} de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, d'où 1 pour 100, 39,05. Le chloroforme, séparé de ce second dépôt chauffé à nouveau 6 heures, fournit encore une fraction de sel qui ne représente plus que les 4 pour 100 du rendement théorique; ce dernier est tout à fait impur comme l'indique son analyse :

1 pour 100.

$0^{\text{g}},770$ de substance exigent $26^{\text{cm}^3},5$ de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, soit..... 43,70

Les anomalies constatées au cours de cette expérience conduisirent à en rechercher les causes possibles. En premier lieu, l'excès d'iode constaté dans les dernières fractions recueillies de l'iodoisoamylate laissait envisager la formation possible d'iodhydrate d'hexaméthylènetétramine susceptible de résulter de l'enlèvement d'hydracide à l'iodure d'isoamyle avec formation d'amylène. Cependant la recherche de l'amylène n'a fourni aucun résultat positif.

L'examen des résidus de la réaction n'a permis de retrouver comme produit défini que 13 pour 100 de l'iodure d'isoamyle mis en œuvre. Tout calcul fait, on constate que 37 pour 100 de l'iodure mis en réaction ont disparu, du fait de leur transformation en une combinaison qui affecte l'aspect d'une masse visqueuse incristallisable qu'il a été impossible de caractériser davantage.

Iodoisohexylate. — L'iodure d'isohexyle employé a été obtenu

comme l'iodure de *n*-amyle précédemment décrit : action de l'acide iodhydrique sur l'oxyde de méthyle et d'isohexyle, préparé lui-même par l'action de l'oxyde de méthyle monochloré sur le dérivé magnésien de l'iodure d'isoamyle. L'éther-oxyde iso $C^6H^{13}.O.CH^3$ est isolé pur avec un rendement de 45 pour 100 du rendement théorique; il bout à 118°,5-120°. La transformation par l'acide iodhydrique gazeux donne, à côté de l'iodure de méthyle, de l'iodure d'isohexyle avec un rendement de 77 pour 100 du rendement théorique en produit distillant entre 166°-171° et principalement à 170°.

On obtient l'iodoisohexylate d'hexaméthylènetétramine par l'action de 1^{mol},1 de cet iodure d'isohexyle sur 1^{mol} de base en solution dans 10 fois son poids de chloroforme; après 16 heures de chauffe, on arrive à un rendement total de 74 pour 100 du rendement théorique.

Ce sel forme des cristaux légèrement jaunâtres, moins solubles dans l'eau que les sels précédents, fondant instantanément à 189°-190° et donnant à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.
1° 0 ^g ,3477 de substance exigent 9 ^{cm} ³ ,92 de $NO^3Ag \frac{N}{10}$, soit...	36,22
2° 0 ^g ,8123 » 23 ^{cm} ³ ,19 » ...	36,25
Calculé pour $C^6H^{12}N^4$, $C^6H^{13}I$	36,07

Iodo-n-octylate. — L'iodure d'octyle normal employé a été obtenu avec un rendement de 82 pour 100 par l'action de l'acide iodhydrique sur l'alcool octylique primaire (Éb. 190°-191°), il distillait à 134°-135° sous 62^{mm}.

Quand on fait réagir cet iodure sur l'hexaméthylènetétramine, on n'isole qu'un produit légèrement pâteux et jaunâtre; si l'on purifie ce corps par cristallisation dans l'alcool, les cristaux obtenus semblent constituer un sel défini, mais probablement différent de l'iodooctylate d'hexaméthylènetétramine comme l'attestent les résultats du dosage d'iode :

	I pour 100.
1° 0 ^g ,9602 de substance exigent 33 ^{cm} ³ ,60 de $NO^3Ag \frac{N}{10}$, soit...	44,44
2° 0 ^g ,9603 » 33 ^{cm} ³ ,50 » ...	44,30
Calculé pour $C^8H^{12}N^4$, $C^8H^{17}I$	33,12

Iodo-n-nonylate. — L'iodure de nonyle normal a été préparé,

avec un rendement de 79 pour 100 du rendement théorique, par action de l'acide iodhydrique sur l'alcool nonylique primaire (Éb. 210°), il distillait à 130° sous 25mm.

On n'a pas obtenu, dans la préparation de l'iodononylate d'hexaméthylènetétramine, de meilleurs résultats que pour l'iodooctylate.

Iodophénoéthylate. — L'iodure de phénoéthyle a été préparé en faisant réagir l'iodure de sodium sur le chlorure de phénoéthyle. Le chlorure de phénoéthyle lui-même a été obtenu, suivant les indications de Darzens (1), en traitant l'alcool phényléthylique par le chlorure de thionyle en présence de diméthylaniline; le rendement en produit pur, distillant à 114°-116° sous 56mm, est de 82 pour 100 du rendement théorique.

Ce dérivé chloré chauffé, pendant 4 heures à reflux, avec une solution d'iodure de sodium dans l'alcool à 95°, se transforme en iodure de phénoéthyle distillant à 148°-150° sous 55mm, avec un rendement de 54 pour 100 du rendement théorique.

L'iodophénoéthylate d'hexaméthylènetétramine se forme, avec un rendement de 79 pour 100 du rendement théorique, quand on chauffe pendant 16 heures 1^{mol},1 de l'iodure précédent avec 1^{mol} d'hexaméthylènetétramine, dissoute dans 10 fois son poids de chloroforme.

Il constitue des cristaux d'apparence nacrée, fondant instantanément à 206°-207°; il fournit à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.
0 ^g ,6998 de substance donnent 0 ^g ,4446 de Ag I, soit.....	34,50
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , C ⁸ H ⁹ I.....	34,13

Iodophénopropylate. — L'iodure de phénopropyle utilisé a été préparé, en faisant réagir le bromure correspondant (Éb.₃₂ : 131°-132°/5), sur l'iodure de sodium en solution dans l'alcool absolu; cette transformation s'effectue avec un rendement de 70 pour 100 du rendement théorique, en produit distillant à 151°-153° sous 37mm-38mm.

Mis en réaction à la dose de 1^{mol},1 pour 1^{mol} d'hexaméthylène-

(1) DARZENS, C. R. Acad. Sc., t. 152, 1911, p. 1314 et 1601.

tétramine dissoute dans 10 fois son poids de chloroforme, il fournit l'iodophénopropylate avec un rendement de 81 pour 100 du rendement théorique, après 8 heures de chauffe.

Le sel obtenu forme des cristaux feuilletés d'aspect nacré, il fournit à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.
0 ^g ,7919 de substance donnent 0 ^g ,4815 de AgI, soit.....	32,86
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , C ⁹ H ¹¹ I.....	32,90

CHAPITRE II.

Décomposition par l'eau des iodures quaternaires dérivés de l'hexaméthylènetétramine.

Un sel quaternaire d'hexaméthylènetétramine C⁶ H¹² N⁴, ICH²R étant donné, nous avons mentionné (Introduction) qu'il était susceptible, sous l'action décomposante de l'eau bouillante, de se transformer en donnant l'aldéhyde R.CH O. La réalisation pratique de cette transformation est très simple : on dispose un appareil distillatoire constitué d'un ballon de capacité convenable, d'un réfrigérant Vigreux et d'un flacon récepteur.

On introduit le sel quaternaire dans le ballon avec une quantité d'eau, en général, égale à 10 fois son poids; on chauffe doucement, le sel se dissout d'abord, puis, à l'ébullition, la décomposition se manifeste par l'apparition d'un trouble et l'aldéhyde distille entraînée par la vapeur d'eau.

Quand il s'agit d'aldéhydes très volatiles (aldéhydes acétique, propionique, *n*-butyrique), on surmonte le ballon d'une colonne à rectifier de Vigreux et l'on arrête la distillation au moment où la température de la vapeur atteint 100°, de façon que l'aldéhyde passe avec le moins d'eau possible.

Quand il s'agit d'aldéhydes moins volatiles, l'ébullition doit être prolongée pendant un certain temps; le distillat aqueux n'entraîne plus seulement l'aldéhyde, mais en même temps des produits basiques peu ou pas solubles. On doit alors continuer la distillation jusqu'à disparition de l'odeur aldéhydique; s'il est nécessaire on réintroduit de l'eau, en cours de route, dans le ballon distillatoire.

Dans tous les cas, l'aldéhyde doit être séparée des produits

basiques qui l'accompagnent; on arrive à ce résultat en soumettant à une nouvelle distillation le produit recueilli dans la première opération, après l'avoir acidulé par un acide minéral fort. Ici encore, en utilisant un tube à fractionnement, on obtient les aldéhydes très volatiles ne contenant que de faibles quantités d'eau; on les dessèche sur l'acétate de sodium fondu et l'on rectifie ensuite.

Les aldéhydes moins volatiles sont recueillies avec l'eau qui les a entraînées et purifiées par l'intermédiaire de la combinaison bisulfite; celle-ci se produit quand on ajoute au mélange aqueux un léger excès de bisulfite de soude en solution concentrée. Cette combinaison se forme très vite, mais ne se précipite souvent qu'en partie; on peut insolubiliser la partie restée dissoute en saturant la liqueur aqueuse de chlorure de sodium. L'emploi de ce dernier n'est pas toujours suivi de succès, lorsqu'il s'agit, par exemple, de l'aldéhyde propionique.

Quand on a obtenu la combinaison bisulfite, on la recueille par essorage, on la lave à l'alcool, puis à l'éther et l'on régénère l'aldéhyde par distillation avec une solution aqueuse de carbonate de soude employé en léger excès. L'aldéhyde séparée par décantation du distillat est desséchée sur l'acétate de sodium fondu, puis rectifiée et transformée en vue de sa caractérisation, soit en hydrazone, soit en semicarbazone, soit en acide correspondant.

Les résultats obtenus pour les divers sels étudiés sont résumés dans le Tableau suivant :

Sels.	Rendement en aldéhyde
Iodométhylate d'hexaméthylènetétramine.	?
Iodoéthylate.....	faible
Iodo- <i>n</i> -propylate.....	33% du rendement théorique
Iodo- <i>n</i> -butylate.....	23 »
Iodo- <i>n</i> -amylate.....	40 »
Iodoisoamylate.....	50 à 70 »
Iodoisohexylate.....	42 »
Iodophénoéthylate.....	extrêmement faible
Iodophénopropylate.....	20% du rendement théorique

Décomposition de l'iodométhylate. — Si l'on distille, à moitié, une solution aqueuse au $\frac{1}{10}$ de ce sel, on obtient un distillat alcalin au tournesol, possédant l'odeur de l'aldéhyde formique, recolo-

rant énergiquement le réactif de Schiff et donnant immédiatement une hydrazone par addition d'une solution aqueuse de chlorhydrate de *m*-nitrophénylhydrazine.

Du résidu de la distillation, on retire, par précipitation au moyen du carbonate de potassium à saturation, l'iodométhylate non transformé. On le redissout à l'ébullition dans 10 fois son poids d'alcool à 95°, on filtre pour séparer le carbonate de potassium resté insoluble et l'on évapore à sec. Le résidu solide est purifié par cristallisation dans l'alcool à 95°; l'iodométhylate ainsi recueilli et celui que l'on peut extraire des eaux mères alcooliques représentent 55 à 60 pour 100 du poids de l'iodométhylate mis en œuvre.

Ce sel fond instantanément comme le sel pur à 240°-241° et donne à l'analyse les résultats suivants :

I pour 100.

0^g,5503 de substance donnent 0^g,4571 de AgI, soit..... 44,89

Calculé pour C⁶H¹²N⁴, CH³I 45,03

Décomposition de l'iodoéthylate. — On effectue la décomposition en condensant les produits volatils au moyen d'un réfrigérant alimenté par de l'eau glacée et en recueillant le distillat dans un flacon refroidi par la glace. On acidule largement le distillat, qui fournit, à une nouvelle distillation, une solution aqueuse d'aldéhyde acétique.

Cette dernière a été directement caractérisée par transformation en hydrazones *m*-nitrée et *p*-nitrée; celles-ci ont été obtenues en ajoutant, à froid, un léger excès de la liqueur aldéhydique à la dissolution de 1^g de chlorhydrate de nitrophénylhydrazine dans 30^{cm³} d'eau; l'hydrazone se forme immédiatement, on la recueille après une demi-heure de contact, on la lave à l'acide chlorhydrique faible, puis à l'eau et on la purifie par cristallisation dans l'alcool aqueux.

La *m*-nitrophénylhydrazone forme des cristaux rouge orangé, instantanément fusibles à 145° et la *p*-nitrophénylhydrazone constitue des cristaux jaune brunâtre instantanément fusibles à 131°,5. Les hydrazones préparées de la même manière au moyen d'aldéhyde acétique pure (Éb. 21°) ont donné respectivement les points de fusion de 145°-145°,5 et 132°-132°,5. La *m*-nitrophénylhydra-

zone a déjà été préparée par Bischer et Brodsky ⁽¹⁾ qui la décrivent comme formant une poudre cristalline jaune fusible à 98°; Hyde ⁽²⁾ indique le dérivé para comme cristallisant en aiguilles jaune d'or foncé fusibles à 128°₅.

Le résidu aqueux de la première distillation, saturé de carbonate de potassium, laisse déposer un produit solide, qui, mis à recristalliser à deux reprises successives dans l'alcool à 87°₅, fournit des cristaux que l'on peut identifier à l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine, et dont le poids en produit brut est de 13₄₀ pour $\frac{1}{10}$ de molécule d'iodoéthylate mis en réaction.

Ils fondent instantanément à 240°-241° et donnent à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.
0 ^g ,6472 de substance exigent 22 ^{cm3} ,91 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit....	44,95
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , CH ³ I.....	45,03

En même temps que l'iodométhylate, le carbonate de potassium précipite un produit basique huileux, soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'éther et qui n'a pas pu être amené à cristalliser.

A côté de l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine, on peut isoler l'hexaméthylènetétramine elle-même; il suffit d'évaporer à sec la liqueur qui a été saturée de carbonate de potasse et de l'épuiser à chaud au chloroforme. L'évaporation de celui-ci laisse comme résidu une petite quantité de cristaux formés d'hexaméthylènetétramine. Celle-ci a pu être identifiée par transformation en iodométhylate fusible à 240°-241°.

Décomposition de l'iodo-n-propylate. — L'opération est conduite comme dans le cas précédent, mais on arrête la seconde distillation quand la température de la vapeur atteint 100°.

Le distillat est desséché sur l'acétate de sodium fondu; son poids représente 33 pour 100 du rendement théorique en aldéhyde. On le rectifie au moyen d'une colonne Le Bel Henninger à 4 boules, le point d'ébullition constaté est de 47°-48°, alors que celui que l'on

⁽¹⁾ BISCHER et BRODSKY, *D. Ch. G.*, t. XXII, 1889, p. 2813.

⁽²⁾ HYDE, *D. Ch. G.*, t. XXXII, 1899, p. 1813.

peut déterminer dans le même appareil pour l'aldéhyde propionique pure, se fixe à 46°,3-47°,3.

On a transformé comme précédemment l'aldéhyde en phénylhydrazones nitrées. La *m*-nitrophénylhydrazone se dépose de l'alcool aqueux en cristaux jaune orangé fondant instantanément à 82°; la *p*-nitrophénylhydrazone cristallise dans le même solvant en longues aiguilles feutrées de couleur jaune, fondant instantanément à 122°-122°,5.

En vue de confirmer la nature du produit obtenu, on a préparé au moyen d'aldéhyde propionique pure les deux hydrazones mentionnées et déterminé les points de fusion respectifs de 82° et de 122°,5.

L'essai de transformation de l'aldéhyde en semicarbazone a conduit à un produit d'apparence non homogène (1).

Le résidu aqueux restant de la préparation de l'aldéhyde donne, comme dans le cas précédent, lorsqu'on le sature par le carbonate de potassium, un dépôt d'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine. Après purification par cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux brillants, instantanément fusibles à 240°-241°, qui donnent à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.
05,5714 de substance exigent 20 ^{cm} 3,12 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit	44,71
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , CH ³ I	45,03

Les eaux mères saturées de carbonate de potassium sont ensuite évaporées à sec et l'extract est épuisé au chloroforme chaud dans un appareil de Soxhlet; le chloroforme abandonne par évaporation un produit cristallin jaunâtre contenant une petite quantité d'iode; en le purifiant par cristallisation dans l'alcool absolu bouillant, on en retire un produit exempt d'iode qui a été caractérisé comme hexaméthylènetétramine; mis en solution chloroformique avec un excès d'iodure de méthyle, il fournit, en effet, de l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine qui, après cristallisation dans l'alcool absolu, fond instantanément à 240°-241° et donne à l'analyse les résultats suivants :

(1) NEF, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. CCCXXXV, 1904, p. 202.

	I pour 100.
0 ⁵ ,3311 de substance exigent 11 ^{cm³} ,73 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	45,00
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , CH ³ I.....	45,03

Décomposition de l'iodo-n-butylate. — Elle est effectuée dans les conditions déjà indiquées dans un appareil comportant un petit rectificateur de Vigreux; on s'arrête quand la température atteint 100°. Le produit obtenu, après qu'on l'a acidulé franchement par l'acide chlorhydrique dilué, est redistillé jusqu'à ce que la température de la vapeur atteigne 90°. On recueille ainsi environ 20 pour 100 du rendement théorique en aldéhyde qui, après dessiccation sur l'acétate de sodium fondu, distille au tube Le Bel Henninger à 75°-76° sous 763^{mm}. Le point d'ébullition indiqué pour l'aldéhyde pure est de 75°.

On peut encore extraire l'aldéhyde sous forme de bisulfitique; dans ce but, on continue la deuxième distillation jusqu'à ce que le distillat ne présente plus d'odeur aldéhydique; ce distillat est additionné d'un léger excès de bisulfite de soude en solution concentrée et de la quantité nécessaire de chlorure de sodium pour saturer à peu près complètement l'eau présente dans le mélange. On laisse en contact quelques heures, on essore et purifie à la manière habituelle. La quantité de bisulfitique ainsi isolée représente 23 pour 100 du rendement théorique.

L'aldéhyde a été transformée en semicarbazone en la traitant par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium; reprise par le benzène, la semicarbazone donne des cristaux brillants fondants à 100°-101° au bloc de Maquenne.

L'aldéhyde a été caractérisée, de plus, comme aldéhyde *n*-butyrique par les résultats de son oxydation. Celle-ci a été effectuée suivant le procédé de Delépine et Bonnet ⁽¹⁾ : 1^g,80 d'aldéhyde sont mélangés à la solution de 12^g,50 de nitrate d'argent dans 75^{cm³} d'eau, puis on ajoute, par portions et en agitant constamment, 285^{cm³} d'eau de baryte $\frac{n}{2,6}$. On agite pendant quelque temps, laisse en contact une nuit et filtre par essorage. Le filtrat est concentré au bain-marie, puis acidulé par l'acide chlorhydrique et

(¹) M. DELÉPINE et BONNET, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. VII, 1910, p. 395.

épuisé par l'éther. L'éther décanté est lavé avec un excès d'eau de baryte, on recueille cette eau de lavage que l'on débarrasse de la baryte restée libre en la sursaturant à chaud par le gaz carbonique, puis, après filtration, on concentre au bain-marie à un faible volume, on termine l'évaporation dans le vide sec. Le butyrate de baryum cristallise, on le recueille, puis le sèche à l'air. L'analyse a fourni les résultats suivants :

SO⁴ Ba pour 100.

0 ⁵ , 4905 de substance desséchée à poids constant donnent	74,39
Calculé pour (C ⁴ H ⁷ O ²) ² Ba.....	74,96

Des eaux-mères de la préparation de l'aldéhyde, on a pu extraire suivant le mode opératoire déjà indiqué, de l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine, puis la base libre. Cet iodométhylate séparé par le carbonate de potassium est, à l'état brut, imprégné d'une substance huileuse, on le met à recristalliser à deux reprises dans l'alcool à 95°, le produit final fond instantanément à 240°-241° et fournit à l'analyse les résultats suivants :

I pour 100.

1° 0 ⁵ , 6635 de substance donnent	0 ⁶ , 5522 de AgI, soit.....	44,98
2° 0 ⁵ , 6040	» 0 ⁵ , 4995 »	44,70
3° 0 ⁵ , 6373	» 0 ⁵ , 5212 »	44,62
4° 0 ⁵ , 6880 de substance exigent 24 ^{cm³} , 40 de NO ³ Ag	$\frac{N}{10}$, soit...	45,04
5° 0 ⁵ , 7029	» 25 ^{cm³} , 00 » ...	45,17
6° 0 ⁵ , 7080	» 25 ^{cm³} , 10 » ...	45,02

L'ensemble de ces résultats s'accorde avec le chiffre de 45,03 pour 100 d'iode exigé pour C⁶H¹²N⁴, CH³I.

Le dosage de l'azote (Kjeldahl) a donné, d'autre part, les résultats suivants :

N pour 100.

1° 0 ⁵ , 4790 de substance donnent	0 ⁵ , 1122 de NH ³ , soit....	19,29
2° 0 ⁵ , 5061	» 0 ⁵ , 1181 »	19,20
3° 0 ⁵ , 4982	» 0 ⁵ , 1164 »	19,25
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ CH ³ I.....		19,85

L'hexaméthylènetétramine libre a été extraite par épuisement chloroformique du résidu d'évaporation à sec des eaux mères de l'iodométhylate. Après cristallisation dans l'alcool absolu, elle a été caractérisée par transformation en iodométhylate d'hexaméthylènetétramine dont l'analyse a donné :

I pour 100.

0^g,3179 de substance exigent 11^{cm}³,31 de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit. 45,20
 Calculé pour C⁶H¹²N⁴, CH³I. 45,03

Décomposition de l'iodo-n-amylate. — On conduit l'opération à la manière habituelle; le premier distillat qui contient l'aldéhyde et une petite quantité d'une base huileuse est acidulé largement par l'acide sulfurique dilué et redistillé jusqu'à ce que le produit obtenu ne présente plus l'odeur d'aldéhyde; on additionne ce dernier d'un excès de bisulfite de soude, puis on sature de chlorure de sodium. On extrait après quelques heures le bisulfitique qui représente un rendement de 40 pour 100 du rendement théorique. Le bisulfitique est ensuite décomposé par le carbonate de soude et l'on obtient l'aldéhyde *n*-valérique qui, desséchée sur l'acétate de sodium anhydre, distille à 101°-102°⁵. Le point d'ébullition indiqué pour l'aldéhyde *n*-valérique pure est de 102°⁵.

L'aldéhyde *n*-valérique a été caractérisée par transformation en semicarbazone; celle-ci se dépose de sa solution benzénique bouillante sous forme de cristaux fondant à 117° au tube capillaire.

Ici encore, du résidu de la préparation de l'aldéhyde on a extrait, après saturation par le carbonate de potassium, de l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine qui, après purification par cristallisation dans l'alcool, fond instantanément à 240°-241° et a donné à l'analyse les résultats suivants :

I pour 100.

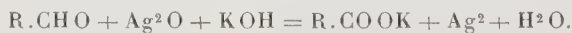
0^g,4884 de substance exigent 12^{cm}³,22 de NO³Ag $\frac{N}{10}$, soit. 44,77
 Calculé pour C⁶H¹²N⁴, CH³I. 45,03

Décomposition de l'iodoisoamylate. — L'iodoisoamylate a été décomposé par l'eau comme les sels précédents; on recueille, comme premier distillat, une liqueur aqueuse surnagée de l'aldéhyde formée et d'une substance huileuse basique. On acidule par un excès d'acide sulfurique dilué puis distille à nouveau; ce second distillat ne contient plus que de l'aldéhyde isovalérique, on l'additionne d'un léger excès de bisulfite de soude en solution concentrée, puis de chlorure de sodium de façon à saturer à peu près complètement l'eau contenue dans le mélange; on obtient ainsi le dérivé bisulfitique sous forme de cristaux feuilletés qui,

après dessiccation, correspondait, suivant les opérations, à des rendements variant de 50 à 70 pour 100 du rendement théorique. Ce dérivé bisulfite peut être soumis à la cristallisation dans l'alcool aqueux chaud, d'où il se dépose par refroidissement en larges feuillets. Décomposé par chauffage avec une solution aqueuse de carbonate de soude, il régénère l'aldéhyde tout à fait pure; celle-ci, desséchée sur l'acétate de sodium anhydre, distille à 92°-93°, alors que le point d'ébullition indiqué pour l'aldéhyde isovalérique est de 92°,5.

On a essayé de caractériser cette aldéhyde en préparant sa semicarbazone; celle-ci se dépose par refroidissement de sa solution benzénique chaude en cristaux fusibles à 125°-126° ⁽¹⁾, mais son point de fusion est peu net et, d'autre part, si on la soumet à une seconde cristallisation, on obtient un produit d'apparence non homogène. Cette constatation n'a pas lieu d'étonner, l'iodure d'amyle de départ était en effet un mélange, puisqu'il avait été obtenu au moyen de l'alcool amylique de fermentation.

On a donc recouru à un autre mode de caractérisation de l'aldéhyde : par oxydation. Celle-ci a été effectuée par l'oxyde d'argent en milieu rendu alcalin par la potasse, les deux réactifs étant employés en proportion calculée d'après l'équation



On introduit dans un flacon bouchant à l'émeri l'aldéhyde délayée dans une dizaine de fois son poids d'eau dans laquelle on a divisé l'oxyde d'argent; on y ajoute peu à peu la potasse mise en solution dans dix fois son poids d'eau. On agite pendant toute la durée de l'opération, puis on laisse en contact pendant 2 heures en agitant fréquemment. On sépare alors le précipité par filtration; le filtrat est acidulé largement par l'acide sulfurique et l'on entraîne, par distillation avec l'eau, l'acide isovalériannique formé. Le distillat obtenu est mis à digérer jusqu'à neutralisation avec du carbonate de baryum à la température du bain-marie; on filtre ensuite et la solution contenant le valérianate de baryum formé est additionné d'un léger excès de nitrate d'argent. Il se précipite de

⁽¹⁾ La semicarbazine de l'aldéhyde isovalérique est indiquée par F.-W. Semmler comme fondant à 107° (*D. Ch. G.*, t. XLII, 1909, p. 2014).

l'isovalérianate d'argent, celui-ci est recueilli par essorage, séché dans le vide à l'abri de la lumière et analysé :

	Ag pour 100.
0 ^g ,6160 de substance ont donné 0 ^g ,3143 d'argent, soit...	51,02
Calculé pour C ⁵ H ⁹ O ² Ag.....	51,42

L'aldéhyde isovalérianique ayant été isolée et caractérisée comme nous venons de le dire, notre attention s'est portée sur les produits accessoires formés en même temps qu'elle. De ceux-ci, les uns sont relativement volatils avec la vapeur d'eau, les autres sont peu ou pas volatils. Les premiers qui ont distillé au cours de la préparation de l'aldéhyde doivent être retrouvés dans la solution acide qui reste comme résidu de la seconde distillation. Ce résidu, quand on l'alcalinise par un excès de soude, laisse séparer une couche huileuse que l'on extrait à l'éther. La solution étherée laisse après dessiccation et évaporation un résidu huileux qui a été rectifié dans le vide; on a ainsi obtenu un produit distillant entre 168° et 190° sous 28^{mm}. La faible quantité de produit formé ne permet pas de l'identifier de façon certaine, mais il s'agit ici vraisemblablement de la triisoamylhexahydrotriazine.

Quand aux produits non volatils, ils sont contenus, dans le résidu de la préparation de l'aldéhyde. Ils sont formés de sels d'ammonium et d'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine; pour les premiers, on a pu caractériser comme bases l'ammoniaque, la monométhylamine accompagnées de traces de diméthylamine ou de triméthylamine.

Pour isoler l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine, le résidu aqueux de la distillation de l'aldéhyde est saturé de carbonate de potassium, l'iodométhylate se sépare sous forme solide, on le recueille par essorage et on le purifie par cristallisations répétées dans l'alcool à 95°. On obtient ainsi un sel très pur fondant instantanément à 240°-241° et donnant à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.	N pour 100.
0 ^g ,6885 de subst. exigent 24 ^{cm} ³ ,5 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.	45,38	»
0 ^g ,4929 de substance donnent 0 ^g ,1183 de NH ³ , soit..	»	19,74
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , CH ³ I.....	45,03	19,85

Pour ne laisser aucun doute sur la nature véritable de l'iodo-

méthylate isolé, nous l'avons comparé à l'iodométhylate synthétique d'hexaméthylènetétramine d'une part et à l'iodométhylate isolé après décomposition de l'iodobutylate par l'eau d'autre part. Pour cette comparaison nous avons, dans chacun des trois cas, préparé selon les indications de Einhorn et Prettner ⁽¹⁾, la combinaison d'addition de l'iodométhylate avec l'iodoforme $C^6H^{12}N^4$, CH^3I , CHI^3 et le picrométhylate d'hexaméthylènetétramine $C^6H^{12}N^4$, $C^6H^2(NO^2)^3OCH^3$; le point de fusion de chacun des produits obtenus a été déterminé au bloc de Maquenne.

Pour obtenir la combinaison moléculaire de l'iodoforme avec l'iodométhylate, on fait réagir une solution chaude d'une molécule d'iodoforme dans l'alcool à 95°, sur une solution chaude d'une molécule d'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine dans l'alcool à 86°; par refroidissement, il se dépose des aiguilles jaune pâle.

Le picrométhylate se forme quant on ajoute un excès d'une solution aqueuse d'acide picrique à la solution aqueuse d'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine. Il forme des cristaux jaune d'or, très solubles dans l'eau et cristallise en belles aiguilles dans l'alcool dilué.

A partir de :	Points de fusion		
	de l'iodométhylate lui-même.	de la combinaison moléculaire d'iodométhylate et d'iodoforme.	du picro- méthylate.
Iodométhylate synthétique brut	241 ⁰ -242 ⁰	191 ⁰ 192 ⁰	259 ⁰ -260 ⁰
Iodométhylate synthétique recristallisé dans l'alcool.	240 241	191-192	259-260
Iodométhylate provenant de la décomposition de $C^6H^{12}N^4$, C^4H^9I	240-241	191 192	259-260
Iodométhylate provenant de la décomposition de $C^6H^{12}N^4$, $C^5H^{11}I$	240-241	191-192	259-260

Il résulte de ce Tableau que tout doute doit être écarté en ce qui concerne la vraie nature de l'iodométhylate d'hexaméthylène-

(1) EINHORN et PRETTNER, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. 334, 1904, p. 210.

tétramine formé comme produit accessoire dans les réactions décrites dans ce Chapitre.

Après séparation de l'iodométhylate, les eaux mères saturées de carbonate de potassium retiennent un certain nombre de bases qu'on a pu extraire par entraînement à la vapeur d'eau. Le distillat est sursaturé par l'acide chlorhydrique, puis évaporé à sec; le résidu d'évaporation est essentiellement formé de chlorhydrates d'ammoniaque et de méthylamine, à l'exclusion du chlorhydrate d'isoamylamine, au moins en quantité décelable. Ce résidu est épuisé par l'alcool absolu bouillant et la partie soluble, après purifications répétées par cristallisations dans le même solvant, forme des feuillets incolores de chlorhydrate de méthylamine donnant à l'analyse les résultats suivants :

	Cl pour 100.
0 ^g ,0978 de substance exigent 14 ^{cm} ³ ,5 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	52,63
Calculé pour CH ³ .NH ² . HCl.....	52,59

Dans une autre opération, on a pu étudier à fond l'ensemble des bases volatiles dont la séparation a été faite suivant la méthode de Bertheaume-François (1). On n'a constaté la présence que de traces de diméthylamine et de triméthylamine; la méthylamine, plus abondante, a pu être caractérisée par transformation en chloroplatinate :

	Pt pour 100
0 ^g ,5779 de subst. séchée à 100° ont donné 0 ^g ,2350 de platine, soit.....	40,66
Calculé pour (CH ³ .NH ² . HCl) ² . Pt Cl ⁴	41,31

Décomposition de l'iodoisoheptylate. — La décomposition de l'iodoisoheptylate d'hexaméthylènetétramine par l'eau bouillante a été conduite comme celle de l'iodo-*n*-amylate. Le rendement en aldéhyde calculé d'après le poids de bisulfite isolé après saturation par le chlorure de sodium correspond à 42 pour 100 du rendement théorique. L'aldéhyde extraite distille à 120°₅-121°₅, alors que le point d'ébullition indiqué pour l'aldéhyde isocaproïque pure est de 121°. C'est un liquide d'odeur forte, mais moins prononcée que celle de l'aldéhyde valérique, elle ne doit vraisemblablement

(1) BERTHEAUME, *Thèse de Doctorat de l'Université* (Pharmacie), Paris, 1910, p. 67.

blement pas constituer un corps unique, l'iodure d'isohexyle employé ayant été préparé lui-même avec un iodure d'isoamyle dérivé de l'alcool amylique de fermentation.

La semicarbazone, préparée à la manière déjà indiquée, se dépose d'un mélange de benzène et d'éther de pétrole sous forme de cristaux fusibles à 123° en tube capillaire.

Le résidu de la préparation de l'aldéhyde, après saturation par le carbonate de potassium, a permis d'isoler l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine qui a été caractérisé par son point de fusion instantanée de 240°-241° et par son dosage d'iode :

	I pour 100,
0 ^g ,2943 de substance exigent 10 ^{cm} ³ ,51 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.....	45,35
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , CH ³ I.....	45,03

Décomposition de l'iodophénoéthylate. — La décomposition est effectuée en chauffant le sel quaternaire délayé dans 20 fois son poids d'eau. Le distillat obtenu possède l'odeur de l'aldéhyde phénylacétique, il contient en outre des produits basiques. La quantité d'aldéhyde formée est très faible et l'on ne peut préparer que des traces de sa semicarbazone.

Le résidu de distillation est formé d'une liqueur aqueuse que surnage une masse brune visqueuse. Celle-ci peut être extraite par épuisement au chloroforme, mais ne peut pas être amenée à cristallisation, ni transformée en produits définis après hydrolyse par l'alcool chlorhydrique. Quant à la liqueur-aqueuse, en la saturant au moyen de carbonate de potassium, on en peut extraire un produit solide; mais, après cristallisation dans l'alcool, ce produit donne des résultats d'analyse qui varient d'une opération à l'autre.

Décomposition de l'iodophénopropylate. — L'opération est conduite comme dans le cas précédent, mais en employant 30 parties d'eau pour 1 partie de sel quaternaire, à cause de la faible volatilité avec l'eau de l'aldéhyde phénylpropionique. L'aldéhyde passe à la distillation en même temps qu'un produit basique dont on la débarrasse à la manière ordinaire. Il reste dans le ballon distillatoire une solution aqueuse surnagée d'un produit résineux brun dont l'étude ultérieure n'a pas permis de préciser la nature.

Le distillat aldéhydique est saturé de chlorure de sodium, puis épuisé par l'éther qui dissout l'aldéhyde; la solution étherée évaporée complètement laisse l'aldéhyde brute, que l'on transforme en dérivé bisulfite, on isole de ce dernier un poids qui représente 20 pour 100 du rendement théorique. Le dérivé bisulfite est ensuite décomposé par ébullition avec une solution aqueuse du carbonate de soude et l'aldéhyde extraite par distillation. On la sépare par décantation du distillat et on la caractérise directement par transformation en semicarbazone et en acide phénylpropionique.

La semicarbazone cristallise du benzène en cristaux fusibles à 121°-122° en tube capillaire, alors qu'on indique pour elle les points de fusion de 127° (1) et de 125° (2).

L'oxydation de l'aldéhyde phénylpropionique a été conduite comme celle de l'aldéhyde isovalérique. La solution alcaline obtenue sursaturée par l'acide chlorhydrique abandonne l'acide phénylpropionique qu'on isole par épuisement à l'éther. L'éther évaporé laisse comme résidu l'acide brut que l'on purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole, d'où il se dépose en longues aiguilles fusibles à 48°-49° en tube capillaire, alors que le point de fusion indiqué pour l'acide phénylpropionique pur est de 47°.

Les eaux résiduelles de la décomposition de l'aldéhyde donnent après saturation par le carbonate de potassium un dépôt d'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine. Ce sel purifié par cristallisation dans l'alcool fond instantanément à 240°-241° et donne à l'analyse les résultats suivants :

	I pour 100.	N pour 100.
0 ^g ,3579 de subst. exigent 12 ^{cm} ³,71 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit.	45,10	»
0 ^g ,3866 de substance donnent 0 ^g ,09265 de NH ³ , soit..	»	19,76
Calculé pour C ⁶ H ¹² N ⁴ , CH ³ I.....	45,03	19,85

(1) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXI, 1904, p. 1327.

(2) H. MICHAEL et W.-W. GARNER, *Ann. Chem. Journ.*, t. XXXV, 1906, p. 258.

CHAPITRE III.

Discussion théorique des résultats.

On a montré dans le précédent Chapitre qu'un certain nombre de sels quaternaires d'hexaméthylènetétramine $C^6 H^{12} N^4$, $ICH^2 R$, dérivés formés au moyen d'iodures alcooliques primaires de la série grasse, se décomposent sous l'influence de l'eau bouillante et que l'un des produits de cette décomposition est l'aldéhyde $R.CHO$ correspondant au reste alcoolique $R.CH^2$. Il se forme en même temps une petite quantité de produits basiques volatils et l'on trouve aussi une proportion assez importante d'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine, à côté d'hexaméthylènetétramine libre.

Les produits basiques volatils sont vraisemblablement constitués par des trialcylhexahydrotriazines; il s'en forme aussi accessoirement au cours de la préparation des amines primaires par la méthode de Delépine ⁽¹⁾.

Quant à la formation d'hexaméthylènetétramine, elle ne peut pas être due à une dissociation de l'iodoalcylate en iodure alcoolique et base. Cette dissociation se conçoit mal, en effet, puisqu'elle serait provoquée, ici, par l'action de l'eau seule, alors que des réactifs énergiques, comme l'acide chlorhydrique concentré ou les alcalis, ne la déterminent pas. Ces réactifs, en effet, provoquent une décomposition dont le terme principal est un produit où se conserve la liaison directe entre l'azote et le reste alcoolique, liaison dont on admet l'existence dans le sel quaternaire lui-même. Lorsqu'on veut donner une explication de la transformation d'un sel de ce dernier genre en aldéhyde, il apparaît donc comme de toute nécessité de ne faire appel qu'à des hypothèses qui impliquent, pour les phases initiales du processus, le maintien de cette liaison.

La supposition la plus vraisemblable faite sur le mécanisme de la transformation étudiée semble être celle qui a été émise par M. Sommelet ⁽²⁾. Celui-ci, pour expliquer la formation de

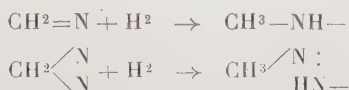
⁽¹⁾ DELÉPINE, *loc. cit.*, p. 45.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XIII, 1913, p. 1085; t. XVII, 1915, p. 82; t. XXIII, 1918, p. 92.

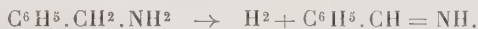
l'aldéhyde benzoïque à partir du chlorobenzylate d'hexaméthylène-tétramine, admet que le premier effet de l'action de l'eau bouillante est une hydrolyse complète du chlorobenzylate d'où résulterait la mise en liberté de benzylamine, d'ammoniaque et d'aldéhyde formique; il y aurait ensuite recombinaison des deux derniers composés avec apparition de produits où peuvent exister des groupements



ces groupements, doués d'une affinité spéciale pour l'hydrogène, pourraient s'hydrogéner dans l'un des deux sens



aux dépens de la benzylamine présente qui passerait en même temps à l'état d'imine :



Suivant cette manière de voir, l'aldéhyde benzoïque résulterait finalement de l'hydrolyse de l'imine ainsi engendrée.

Cette explication repose sur une série d'observations : lorsqu'on chauffe, en effet, en solution hydro-alcoolique, un mélange de benzylamine et de son chlorhydrate additionné d'aldéhyde formique, on donne lieu à la formation d'aldéhyde benzoïque avec mise en liberté d'ammoniaque; ce sont bien là les deux produits de l'hydrolyse de l'imine de l'aldéhyde benzoïque. Quant à l'imine elle-même, elle résulte nécessairement d'un enlèvement d'hydrogène à la benzylamine et l'on doit, à côté d'elle, retrouver un produit d'hydrogénation; celui-ci est, pour la plus grande part, constitué par de la méthylbenzylamine $\text{CH}^3.\text{NH}.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$,

(1) Parmi ces produits, il faut vraisemblablement compter l'hexaméthylène-tétramine elle-même que l'on retrouve au cours des décompositions d'iodoalcoylates étudiées au cours de ce travail; elle apparaît sans doute sous forme d'iodhydrate. Cet iodhydrate, par simple ébullition de sa solution aqueuse, se transforme, comme il a été constaté par ailleurs, en iodométhylate qui n'apparaît ainsi que comme un produit de transformation très avancée (voir EINHORN et PRETTNER, *Lieb. Ann.*, t. 334, 1904, p. 210).

engendrée à coup sûr, par la méthylènebenzylamine



qui a pris initialement naissance dans le mélange, par réaction de l'aldéhyde formique sur la benzylamine libre.

Cette faculté, pour une base méthylénique, de s'hydrogéner aux dépens de la benzylamine, a été encore plus nettement mise en évidence d'une autre façon. Si l'on chauffe, en effet à sec, le chlorhydrate de benzylamine avec la triméthylhexahydrotriazine, forme trimère de la méthylèneméthylamine $\text{CH}^2 = \text{N} . \text{CH}^3$, on rencontre de la diméthylamine parmi les produits de la réaction et le corps obtenu corrélativement, engendre, par son hydrolyse, de l'ammoniaque et de l'aldéhyde benzoïque.

La seule façon d'interpréter ces faits est la suivante :



Il semble légitime d'en conclure que, lors de la décomposition du chlorobenzylate, celui-ci, comme nous l'avons dit, est d'abord complètement hydrolysé et que, dans les conditions réalisées, la déshydrogénation de la benzylamine peut se produire suivant un mécanisme comparable à celui que nous venons d'envisager et être rapidement suivie de l'hydrolyse de la benzyldène-imine. Cette hypothèse peut s'appliquer aux transformations que nous avons étudiées au Chapitre précédent.

Nous devons cependant mentionner deux faits, qui sembleraient empêcher l'extension ainsi donnée à l'hypothèse en question. En effet, le mécanisme étant supposé le même, comme l'iodoisoamylate donne des rendements assez élevés en aldéhyde isovalérianique, il semblerait naturel d'admettre que l'isoamylamine doit être facilement déshydrogénée par une base méthylénique.

Dans le but d'apporter un fondement expérimental à cette prévision théorique, deux expériences ont été faites. Dans la première (1), on mettait à réagir, en solution dans l'alcool à 80°,

(1) L'isoamylamine utilisée a été préparée en hydrogénant le nitrile isovalérique par l'alcool et le sodium.

Le nitrile se forme avec un rendement de 53 pour 100 du rendement théorique quand on fait réagir l'iodure d'isobutyle sur le cyanure de potassium

l'aldéhyde formique sur un mélange d'isoamylamine et de son chlorhydrate; mais il ne fut pas possible de mettre nettement en évidence comme produit l'aldéhyde isovalérique.

Dans la deuxième (1), on soumit le chlorhydrate d'isoamyl-

en milieu alcoolique et glyciné (voir WOHL, *D. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 1914). On introduit dans un ballon 125^g de cyanure de potassium (à 90 pour 100), 450^g de glycérine, 655^{cm³} d'alcool absolu et 260^g d'iodure d'isobutyle, puis on chauffe à l'ébullition à reflux pendant 7 heures. On distille l'alcool en chauffant jusqu'à 120°, puis le résidu obtenu est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau; le distillat obtenu est saturé de sulfate d'ammoniaque et épuisé à l'éther, on sèche et évapore l'éther. D'autre part, l'alcool distillé en premier lieu est rectifié de façon à séparer le nitrile isovalérique qu'il avait entraîné et qui reste comme résidu de la rectification. Ce résidu ajouté à l'extrait éthéré est purifié par distillation. Le nitrile pur bout à 129°.

L'hydrogénation a été conduite de la façon suivante : dans un ballon disposé à reflux et dont le bouchon est muni d'un tube à brome, on introduit 56^g de sodium en gros fragments (8^{at}), puis on fait tomber par larges portions 25^g de nitrile (1^{mol}) en solution dans 5 fois son poids d'alcool absolu. Quand la totalité de cette solution a été ajoutée, on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce que la plus grande partie du sodium ait disparu. Finalement, on détruit le sodium restant par addition d'alcool aqueux, puis d'eau et l'on distille la plus grande partie de l'alcool en continuant par un entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à ce que le distillat n'ait plus de réaction alcaline. Le distillat, acidulé franchement par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec dans le vide, laisse un chlorhydrate brut, dont le poids représente 93 pour 100 du rendement théorique. Le sel obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu, car il contient une petite quantité de chlorure d'ammonium; son analyse donne :

	HCl pour 100.
0 ^g ,1515 de substance exigent 12 ^{cm³} ,15 de NO ³ Ag $\frac{N}{10}$, soit..	29,98
Calculé pour C ⁵ H ¹¹ NH ² HCl.....	29,55

L'essai de déshydrogénation de l'amylamine a été conduit comme il suit : on introduit dans un tube 4^g,94 de chlorhydrate, 12^{cm³} d'alcool absolu, 1^g,80 de trioxyméthylène, puis 3^{cm³} de solution de soude à 44,16 pour 100 de Na OH. Ces quantités correspondent à un mélange de 3^{mol} d'amylamine libre, 1^{mol} de chlorhydrate et 6^{mol} d'aldéhyde formique. On scelle le tube et l'on chauffe pendant 6 heures au bain-marie bouillant. A l'ouverture du tube on n'observe aucune pression; l'étude de son contenu n'a permis de retrouver que l'odeur de l'aldéhyde isovalérique et des traces d'ammoniaque à l'aide du réactif de Nessler.

(1) On chauffe pendant trois jours à 110°-130°, en tube scellé, un mélange équimoléculaire de chlorhydrate d'amylamine et de triméthylhexahydrotria-

amine, à sec, à l'action de la triméthylhexahydrotriazine; ici encore les résultats furent, sinon négatifs, du moins très mauvais au point de vue du résultat cherché.

Il semblerait s'ensuivre que l'hypothèse valable dans le cas du chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine ne s'applique plus aux cas étudiés au cours de ce travail. Cette conclusion semble excessive, vu que les conditions où l'étude de la benzylamine a donné des résultats favorables ne s'appliquent peut-être pas, telles quelles, à l'étude des mêmes transformations effectuées sur l'isoamylamine. S'il fallait une indication à ce sujet, on la trouverait dans le fait suivant. L'aldéhyde benzoïque ne résulte pas seulement de la décomposition du chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine par l'eau bouillante, mais se forme encore par simple chauffage du chlorure de benzyle avec une solution hydro-alcoolique d'hexaméthylènetétramine. Les rendements obtenus, d'une façon comme de l'autre, sont les mêmes. Or, quand on essaie de transformer l'iodeure d'isoamyle en aldéhyde isovalérique en le chauffant avec une solution alcoolique d'hexaméthylènetétramine, on obtient de très mauvais résultats ⁽¹⁾.

zinc. Après réaction, le tube est refroidi par le chlorure de méthyle et on l'ouvre en recueillant les gaz à l'aide d'un tube de Liebig garni d'acide chlorhydrique dilué; on laisse prendre ensuite au tube la température ordinaire, puis on le maintient pendant quelque temps au bain-marie sans dépasser la température de 50°, de façon à compléter le dégagement des bases volatiles. Le liquide du tube de Liebig ne donne finalement qu'une très faible réaction positive au Nessler. Quant au produit débarrassé des composés facilement volatilisables, son hydrolyse ne fournit que des traces d'aldéhyde isovalérique.

(1) On chauffe pendant 5 heures au bain-marie bouillant un mélange équimoléculaire d'iodeure d'isoamyle et d'hexaméthylènetétramine en solution dans l'alcool à 80°. Il se fait un dépôt solide qu'on sépare par filtration et le filtrat est évaporé incomplètement dans le vide pour éliminer l'alcool. Le distillat obtenu ne contient pas de quantité isolable d'aldéhyde isovalérique; le résidu de cette distillation est alors additionné d'un excès d'acide sulfurique dilué pour hydrolyser l'imine éventuellement présente, et l'on entraîne à la vapeur d'eau. Le liquide condensé contient une petite quantité d'aldéhyde isovalérique que l'on peut isoler sous forme de dérivé bisulfite après addition de bisulfite de soude et saturation par le chlorure de sodium. On isole ainsi 0g,50 environ de bisulfite à partir de $\frac{1}{6}$ de molécule d'iodeure d'isoamyle.

On peut donc considérer au moins comme provisoires les résultats négatifs obtenus dans les deux essais, mentionnés plus haut, de déshydrogénation de l'isoamylamine et admettre, jusqu'à nouvel ordre, pour les transformations étudiées au cours de ce travail, l'interprétation donnée pour la transformation du chlorobenzylate.

CONCLUSIONS.

En résumé :

1° Les iodures dérivés des alcools propylique, *n*-butylique, *n*-amylique, isohexylique s'unissent, en solution chloroformique, à l'hexaméthylènetétramine, pour donner les sels quaternaires correspondants, avec un très bon rendement.

Les iodures de *n*-octyle et de *n*-nonyle n'ont pas permis d'obtenir de combinaisons nettement définies.

Les iodures de phénoéthyle et de phénopropyle donnent, par contre, d'excellents résultats.

2° Ces sels quaternaires se transforment presque tous, par ébullition de leur solution aqueuse, en aldéhydes correspondantes. Le fait a été constaté :

Pour l'iodoéthylate	qui donne naissance	à l'éthanal,
» l'iodopropylate	»	au propanal,
» l'iodo- <i>n</i> -amylate	»	au pentanal,
» l'iodoisoamylate	»	au méthylbutanal,
» l'iodoisohexylate	»	au méthylpentanal,
» l'iodophénopropylate	»	à l'aldéhyde phénylpropionique.

L'iodométhylate fournit l'aldéhyde formique, mais sans qu'on puisse dire si ce produit provient de la transformation du groupe CH^3 ou de l'hydrolyse pure et simple du sel.

L'iodophénoéthylate d'hexaméthylènetétramine ne fournit que des traces d'aldéhyde phénylacétique.

3° On a pu mettre en évidence, comme produits accessoires de la réaction, l'hexaméthylènetétramine et son iodométhylate, probablement accompagnés de bases méthyléniques $(\text{CH}^2:\text{NR})^3$. Les deux premiers composés sont des produits de nouvelle formation et l'hexaméthylènetétramine isolée ne résulte pas d'une dissociation de l'iodoalcoylate mis en œuvre. La décomposition du

sel s'accompagne, en effet, d'une mise en liberté d'aldéhyde formique et d'ammoniaque dont la recombinaison engendre l'hexaméthylènetétramine constatée finalement et qui existe, en totalité ou en partie, à l'état d'iodhydrate. C'est ce dernier qui, par ébullition de sa solution aqueuse, passe à l'état d'iodométhylate.

4° Il semble que l'on doive invoquer, pour expliquer la transformation des sels quaternaires d'hexaméthylènetétramine, dérivés des iodures acycliques, en aldéhydes, la même explication que celle qui a été proposée par M. Sommelet pour rendre compte de la transformation du chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine en aldéhyde benzoïque. La décomposition s'effectuerait suivant le processus ci-après : 1° hydrolyse complète du sel quaternaire avec libération de l'amine primaire $R.NH^2$, d'ammoniaque, et d'aldéhyde formique; 2° formation de bases méthyléniques $CH^2:N.R$ ou $CH^2 \begin{smallmatrix} N: \\ N: \end{smallmatrix}$ susceptibles de déshydrogérer l'amine primaire qui se transformerait en imine; 3° hydrolyse de l'imine en aldéhyde et ammoniaque.

Vu, bon à imprimer :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
A. BÉHAL.

Vu :

LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
PAUL APPELL.

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

Quai des Grands-Augustins, 55—

62949-20
